

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI.
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012855303 **Image available**

WPI Acc No: 2000-027136/ 200003

XRAM Acc No: C00-007402

XRPX Acc No: N00-020263

Liquid phase growth of silicon crystal used in manufacture of solar batteries - involves immersing substrate in solvent containing dissolved silicon and performing crystal growth by simultaneously supplying raw material gas containing silicon

Patent Assignee: CANON KK (CANO); IWANE M (IWAN-I); NAKAGAWA K (NAKA-I); NISHIDA S (NISH-I); UKIYO N (UKIY-I)

Inventor: IWANE M; NAKAGAWA K; NISHIDA S; UKIYO N

Number of Countries: 002 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11292693	A	19991026	JP 98347029	A	19981207	200003 B
US 20020005158	A1	20020117	US 98208377	A	19981210	200212
US 6391108	B2	20020521	US 98208377	A	19981210	200239
US 20020112660	A1	20020822	US 98208377	A	19981210	200258
			US 2002120357	A	20020412	

Priority Applications (No Type Date): JP 97342709 A 19971212

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11292693	A	8	C30B-029/06	
US 20020005158	A1		C30B-001/00	
US 6391108	B2		C30B-019/00	
US 20020112660	A1		C30B-019/00	Div ex application US 98208377 Div ex patent US 6391108

Abstract (Basic): JP 11292693 A

NOVELTY - A silicon crystal is grown on a substrate (102) by immersing or contacting the substrate in a solvent (104) containing dissolved silicon atoms. Raw material gas containing silicon atom is simultaneously supplied to the solvent and silicon crystal is grown by decomposition of the raw material gas.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for (i) the manufacture of solar battery by the liquid phase growth of silicone crystal (ii) the apparatus used for the manufacture of the silicon crystal by liquid phase growth. The apparatus has a reservoir (103) for maintaining the solvent and a device for immersing or contacting the substrate in the solvent. The apparatus is also provided with a pipe (106) through which raw material gas can be blown into the solvent.

USE - The liquid phase growth of silicon crystal is used in the manufacture of solar batteries (claimed).

ADVANTAGE - The supply of raw material is uninterrupted and crystal growth can be continuously performed. The method is suitable for mass production.

DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows the sectional drawing of the liquid phase growth apparatus. (101) Casing; ; (102) Substrate; ; (103) Solvent reservoir; ; (104) Solvent; ; (106) Pipe for introduction of raw material gas; ; (108) Heater.

Dwg.1/4

Title Terms: LIQUID; PHASE; GROWTH; SILICON; CRYSTAL; MANUFACTURE; SOLAR; BATTERY; IMMERSE; SUBSTRATE; SOLVENT; CONTAIN; DISSOLVE; SILICON; PERFORMANCE; CRYSTAL; GROWTH; SIMULTANEOUS; SUPPLY; RAW; MATERIAL; GAS; CONTAIN; SILICON

Derwent Class: J04; L03; U11; U12

International Patent Class (Main): C30B-001/00; C30B-019/00; C30B-029/06

International Patent Class (Additional): H01L-021/208; H01L-031/04
File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): J04-A04; L04-B01; L04-D03

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01H; U12-A02A3

Derwent Registry Numbers: 1831-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292693

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁹

C 3 0 B 29/06

H 0 1 L 21/208

31/04

識別記号

5 0 1

F I

C 3 0 B 29/06

H 0 1 L 21/208

31/04

5 0 1 B

D

X

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-347029

(22) 出願日 平成10年(1998)12月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-342709

(32) 優先日 平9(1997)12月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 西田 彰志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72) 発明者 中川 克己

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72) 発明者 岩根 正晃

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

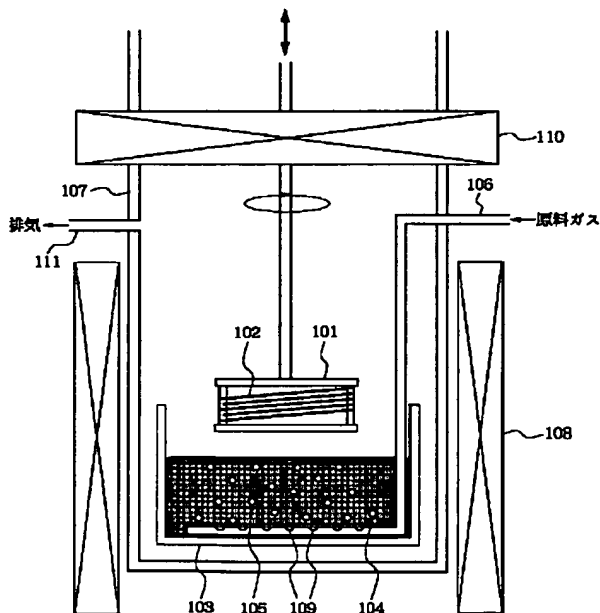
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン結晶の液相成長法、太陽電池の製造方法及び液相成長装置

(57) 【要約】

【課題】 連続成長が可能で量産性の高いシリコン結晶の液相成長法及び太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 溶媒に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込んで該原料ガスを分解すると同時にシリコン原子を前記溶媒に溶解させることにより前記溶媒中にシリコン原子を供給し、該溶媒に基板を浸漬または接触させることにより、該基板上にシリコン結晶を成長させることを特徴とするシリコン結晶の液相成長法、及びそれを用いた太陽電池の製造方法を提供する。また、溶媒内に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込む手段を有するシリコン結晶の液相成長装置を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込んで該原料ガスを分解すると同時にシリコン原子を前記溶媒に溶解させることにより前記溶媒中にシリコン原子を供給し、該溶媒に基板を浸漬または接触させることにより、該基板上にシリコン結晶を成長させることを特徴とするシリコン結晶の液相成長法。

【請求項2】 前記原料ガス、該原料ガスを分解することにより生じるガス、該原料ガスとともに前記溶媒に吹き込まれるガス、の少なくとも一種によって前記溶媒及び前記シリコン原子を攪拌することを特徴とする請求項1記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項3】 機械的手段を用いて前記溶媒及び前記シリコンを攪拌することを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項4】 前記溶媒として金属からなる溶媒を用いることを特徴とする請求項1乃至3に記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項5】 前記金属がIn、Sn、Bi、Ga、Sbから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項6】 前記原料ガスが SiH_4 からなることを特徴とする請求項1乃至5に記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項7】 前記原料ガスが $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n は2以上の整数) からなることを特徴とする請求項1乃至5に記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項8】 前記原料ガスがハロゲン化シランからなることを特徴とする請求項1乃至5に記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項9】 前記原料ガスがドーパントを含有することを特徴とする請求項1乃至8に記載のシリコン結晶の液相成長法。

【請求項10】 シリコン層を液相成長により形成する工程を少なくとも有する太陽電池の製造方法において、溶媒に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込んで該原料ガスを分解すると同時にシリコン原子を前記溶媒に溶解させることにより前記溶媒中にシリコン原子を供給し、該溶媒に基板を浸漬または接触させることにより、該基板上にシリコン結晶を成長させることにより前記シリコン層を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記原料ガス、該原料ガスを分解することにより生じるガス、該原料ガスとともに前記溶媒に吹き込まれるガス、の少なくとも一種によって前記溶媒及び前記シリコン原子を攪拌することを特徴とする請求項10記載の太陽電池の製造方法。

【請求項12】 機械的手段を用いて前記溶媒及び前記シリコンを攪拌することを特徴とする請求項10又は11に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項13】 前記溶媒として金属からなる溶媒を用いることを特徴とする請求項10乃至12に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項14】 前記金属がIn、Sn、Bi、Ga、Sbから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項13記載の太陽電池の製造方法。

【請求項15】 前記原料ガスが SiH_4 からなることを特徴とする請求項10乃至14に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項16】 前記原料ガスが $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n は2以上の整数) からなることを特徴とする請求項10乃至14に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項17】 前記原料ガスがハロゲン化シランからなることを特徴とする請求項10乃至14に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項18】 前記原料ガスがドーパントを含有することを特徴とする請求項10乃至17に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項19】 前記シリコン層を液相成長により形成する工程の後に、 n 型層を形成する工程を有することを特徴とする請求項10乃至18に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項20】 前記シリコン層の一部にドーパントを拡散させることにより n 型層を形成することを特徴とする請求項19記載の太陽電池の製造方法。

【請求項21】 シリコン原子を溶解する溶媒を保持する手段と、該溶媒に基板を浸漬または接触させる手段とを有するシリコン結晶の液相成長装置において、前記溶媒内に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込む手段を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項22】 シリコン原子を溶解する溶媒を保持する溶媒溜と、該溶媒溜内に保持された溶媒内に開口部を有する原料ガス導入管と、基板を保持するウエハカセットであって該溶媒溜内に保持された溶媒内に出し入れ自在のウエハカセットと、ヒータと、を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項23】 前記溶媒内に出し入れ自在の機械攪拌手段を有することを特徴とする請求項22記載のシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項24】 シリコン原子を溶解する溶媒を保持する溶媒溜及び成長槽と、該溶媒溜と該成長槽との間で該溶媒を循環させるためのパイプと、該溶媒溜内に保持された溶媒内に開口部を有する原料ガス導入管と、基板を保持するウエハカセットであって該成長槽内に保持された溶媒内に出し入れ自在のウエハカセットと、ヒータと、を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項25】 前記溶媒溜内の溶媒の温度と前記成長槽内の溶媒の温度とを異ならしめる手段を有することを

特徴とする請求項24記載のシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項26】 前記溶媒溜内の溶媒の温度と前記成長槽内の溶媒の温度とを異ならしめる手段が該溶媒溜を囲むヒータブロックからなることを特徴とする請求項25記載のシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項27】 前記パイプの少なくとも一部が熱交換器となっていることを特徴とする請求項24乃至26に記載の液相成長装置。

【請求項28】 シリコン原子を溶解する溶媒を保持する溶媒溜と、該溶媒溜に両端が接続され、両端以外に開口部を有し該溶媒を循環させるためのパイプと、該溶媒溜内に保持された溶媒内に開口部を有する原料ガス導入管と、前記開口部で前記溶媒に基板が接するように該基板を保持する保持部材と、ヒータと、を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項29】 前記溶媒溜内の溶媒の温度と前記開口部近傍での溶媒の温度とを異ならしめる手段を有することを特徴とする請求項28記載のシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項30】 前記溶媒溜内の溶媒の温度と前記開口部近傍での溶媒の温度とを異ならしめる手段が該溶媒溜を囲むヒータブロックからなることを特徴とする請求項29記載のシリコン結晶の液相成長装置。

【請求項31】 前記パイプの少なくとも一部が熱交換器となっていることを特徴とする請求項28乃至30に記載のシリコン結晶の液相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコン結晶の液相成長法、太陽電池の製造方法及び液相成長装置に関し、特に連続成長が可能で量産性のある液相成長法に関する。

【0002】

【従来の技術】液相成長法は準平衡状態からの結晶成長であるため化学量論組成に近い良質の結晶が得られるという利点を有し、GaAs等の化合物半導体ですでに確立した技術としてLED（発光ダイオード）やレーザー・ダイオードなどの生産に用いられている。最近では厚膜を得る目的でSiの液相成長も試みられ（例えば特開昭58-89874号公報）、太陽電池への応用も検討されている。

【0003】従来の液相成長法は、一般に成長用の物質を溶質として含有する溶液を冷却して過飽和状態とし、過剰溶質（成長用の物質）を基板上に析出させている。その際、基板上に溶質を析出（成長）させるに先立って、予め溶媒に溶質を飽和になるまで溶解させる必要がある。通常溶媒に溶質を溶解させる方法としては、溶かし込む時の温度で飽和になる分量の溶質を溶媒に混ぜておいて加熱する場合と、溶媒に溶質からなる多量の（飽和分以上の）基材を接触させた状態で加熱し、溶かし込み

温度に保持して飽和させる場合とがある。前者の場合には、成長終了毎に新たに秤量した溶質を溶媒に投入するかあるいは溶媒を溶かし込み済みの別なものと交換する。後者では成長前あるいは成長後で溶質となる基材の溶媒への出し入れが行われるが、基材が消費されて終いには出し入れに支障が生じたり、溶かし込み量が不足したりするので新たな基材との交換が必要となる。いずれにしても、原料がなくなった時点で補給のために装置を止める、あるいは成長を中断するために時間損失が生じてしまう。このように従来技術による方法では量産性の面で問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の従来技術における問題を解決すべく本発明者らによる鋭意研究の結果完成に至ったものであり、簡便で量産性の高い液相成長法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、溶媒に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込んで該原料ガスを分解すると同時にシリコン原子を前記溶媒に溶解させることにより前記溶媒中にシリコン原子を供給し、該溶媒に基板を浸漬または接触させることにより、該基板上にシリコン結晶を成長させることを特徴とするシリコン結晶の液相成長法を提供する。

【0006】また、本発明は、シリコン層を液相成長により形成する工程を少なくとも有する太陽電池の製造方法において、溶媒に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込んで該原料ガスを分解すると同時にシリコン原子を前記溶媒に溶解させることにより前記溶媒中にシリコン原子を供給し、該溶媒に基板を浸漬または接触させることにより、該基板上にシリコン結晶を成長させることにより前記シリコン層を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法を提供する。

【0007】さらに、本発明は、シリコン原子を溶解する溶媒を保持する手段と、該溶媒に基板を浸漬または接触させる手段とを有するシリコン結晶の液相成長装置において、前記溶媒内に少なくともシリコン原子を含む原料ガスを吹き込む手段を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置を提供する。

【0008】また、本発明は、シリコン原子を溶解する溶媒を保持する溶媒溜と、該溶媒溜内に保持された溶媒内に開口部を有する原料ガス導入管と、基板を保持するウエハカセットであって該溶媒溜内に保持された溶媒内に出し入れ自在のウエハカセットと、ヒータと、を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置を提供する。

【0009】さらに、本発明は、シリコン原子を溶解する溶媒を保持する溶媒溜及び成長槽と、該溶媒溜と該成長槽との間で該溶媒を循環させるためのパイプと、該溶媒溜内に保持された溶媒内に開口部を有する原料ガス導

入管と、基板を保持するウエハカセットであって該成長槽内に保持された溶媒内に出し入れ自在のウエハカセットと、ヒータと、を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置を提供する。

【0010】加えて、本発明は、シリコン原子を溶解する溶媒を保持する溶媒溜と、該溶媒溜に両端が接続され、両端以外に開口部を有し該溶媒を循環させるためのパイプと、該溶媒溜内に保持された溶媒内に開口部を有する原料ガス導入管と、前記開口部で前記溶媒に基板が接するように該基板を保持する保持部材と、ヒータと、を有することを特徴とするシリコン結晶の液相成長装置を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の液相成長法に用いられる液相成長装置の一例を図1に示す。図1において101はウエハカセット、102は基板（ウエハ）、103は溶媒溜（るつぼ）、104は溶媒（メルト）、105は反応生成ガス、106は原料ガス導入管、107は反応管、108は電気炉（ヒータ）である。

【0012】また109は原料ガス導入管に設けられたガス吹き出し孔であり、110はゲートバルブ、111は排気口である。

【0013】以下に図1を用いて、本発明の液相成長法及び液相成長装置について説明する。図1に示すように、カーボン製の溶媒溜（るつぼ）103内に金属からなる溶媒（以下金属溶媒という）104が満たされており、るつぼ103の側壁および底面に沿って原料ガス導入用の供給管106が備えられている。るつぼ103の上方にはウエハ102を積載したウエハカセット101があり、上下運動をすることにより金属溶媒104にウエハ102を浸漬したりあるいは金属溶媒104からウエハ102を引き上げたりして成長開始処理／成長終了処理を行う。また、ウエハカセット101には回転機構も備わっており、成長中にウエハカセット101を回転させることによりウエハ面内およびウエハ間で成長膜厚を均一化することができる。るつぼ103、原料ガス導入管106、およびウエハカセット101は反応管107内に収められ、反応管107の外側に配置された電気炉108により加熱される。

【0014】以下、本発明の液相成長法の具体的な手順について述べる。まず、未飽和の、あるいは成長終了後の金属溶媒104を所定の温度（成長温度よりも若干高い）にまで加熱し、安定するまで待つ。次にSiの供給源として原料ガス、例えば SiH_4 を原料ガス導入管106に流し、るつぼ底面に配置された導入管の表面に開口しているガス吹き出し孔109から原料ガス（ SiH_4 ）を原金属溶媒内に噴出させ、原料ガス（ SiH_4 ）と金属溶媒を接触させる。原料ガスとして SiH_4 を用いた場合、金属溶媒と接触した SiH_4 はすぐさま反応してSi原子および H_2 分子に分解し、Si原子は金属溶媒中に溶解する。このとき、

発生する H_2 分子により金属溶媒が攪拌されてSi原子の溶媒中への溶解が促進されるが、攪拌機構（不図示）を別に設けて積極的に攪拌することも可能である。金属溶媒中に一定時間 SiH_4 ガスを吹き出した後、 SiH_4 ガスを止めて電気炉108を制御して徐冷を行う。成長開始温度に達したところで、ウエハカセット101を下降させて金属溶媒104中にウエハ102を浸漬させる。成長中にウエハカセット101を数rpmの速度で回転させて成長膜厚の均一化を図ることが好ましい。所定の成長時間を経たところでウエハカセット101を金属溶媒104から引き上げ、成長を終了する。本例では、ウエハ102はウエハカセット101内で一定の傾斜を持って配置されているので、金属溶媒104から引き上げられた時点でウエハ表面にはほとんど金属溶媒104は残らないが、わずかにウエハ102とウエハカセット101が接する部分（支持部分）において金属溶媒が残留する場合がある。このような場合、ウエハカセットを数十rpm以上の回転速度で回すことにより、残った金属溶媒を振り切ることができる。続いて、ウエハカセットを反応管と別室の予備室（図示せず）に引き上げてウエハの交換を行い、上述の工程を繰り返すことで連続的に液相成長が行える。

【0015】本発明の特徴は原料ガスと金属溶媒とを接触させて原料を溶媒中に連続的に供給できるので、従来のように溶質となる基材の交換等に伴う時間損失がなくなり、量産性を上げることができる。

【0016】本発明に使用される金属溶媒を収容するための溶媒溜の材料およびウエハを支持するウエハカセットの材料としては主に高純度カーボンあるいは高純度石英等が好適に用いられる。本発明に使用される原料ガス導入管の材料としても同様に高純度カーボンあるいは高純度石英等が好適に用いられ、反応管の材料としては高純度石英が好適に用いられる。使用される原料ガスとしては SiH_4 、 Si_2H_6 、 $\cdots \text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （ n ：自然数）等のシラン類および SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 、 SiH_2F_2 、 Si_2F_6 等のハロゲン化シラン類が好適なものとして挙げられる。

【0017】またキャリアガスとしてあるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガス水素（ H_2 ）を添加することが好ましい。前記原料ガスと水素との量の割合は形成方法および原料ガスの種類さらに形成条件により適宜決められるが、1:1000以上100:1以下（導入流量比）とすることが好ましく、1:100以上10:1以下とすることがさらに好ましい。

【0018】本発明に用いられる溶媒としてはIn、Sn、Bi、Ga、Sb等の金属からなる溶媒が好適である。溶媒中に原料ガスを接触させてSi原子を溶解させた後に溶媒を徐冷するか、あるいは原料ガスで溶媒にSi原子を供給しながら溶媒間に温度差をつけることによりエピタキシャル成長を行う。

【0019】また本発明で使用される液相成長法におけ

る温度および圧力としては、形成方法および使用する原料（ガス）の種類等によって異なるが、例えば溶媒にSn, Inを用いてシリコンを成長させる場合には600℃以上1050℃以下に溶媒の温度を制御することが望ましい。圧力については概ね 10^{-2} Torr~760Torrが適当であり、より好ましくは 10^{-1} Torr~760Torrの範囲が望ましい。

【0020】Siの導電型(p型/n型)を制御する必要がある場合には、溶媒中に適宜P, B等のドーパントを含有するガスを導入してもよい。また、ドーパントを特に添加せずに溶媒としてインジウムを用いてシリコン結晶を成長させてシリコン層とし、その後熱拡散、イオン打ち込み等の方式で該シリコン層の一部にドーパントを拡散させる等の方法により、n型層を形成することにより太陽電池素子を形成することができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明の方法により所望の結晶を成長させるところをより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0022】実施例1

本例では図1に示す構成の液相成長装置を用いてSiのエピタキシャル層を成長させた。溶媒にIn、原料ガスにSiH₄を用いた。5"Siウエハ102を5枚載置したウエハカセット101を予備室（図示せず）に待機させた状態で、In溶媒104を収容した溶媒溜103をヒータ108により加熱し溶媒の温度を960℃一定に保った。なお、5"とはウエハの直径が5inchであることを意味する。次に予備室に待機させていたウエハカセット101をゲートバルブ110を開いて反応管107内に導入し、溶媒溜103の直上で保持した。ゲートバルブは以後開いたままにした。原料ガスSiH₄をH₂ガスとともに（ガス流量比 SiH₄/H₂=1:1）原料ガス導入管106を通してIn溶媒104内に噴出させ、30分間これらのガスを流し続けた。ガスを流し終えた後、ヒータ108を制御して反応管107内の溶媒を-1℃/minの速度で徐冷し始め、In溶媒104の温度が950℃になったところでウエハカセット101を10rpmの回転速度で回転させながら下降させてIn溶媒104中に入れ、完全にウエハカセット101がIn溶媒104中に浸漬したところで下降を止め、その位置を保持して回転させながら液相成長を60分間行なった。その後、ウエハカセット101をIn溶媒104中から引き上げ、溶媒溜103の直上で一旦停止して回転数を120rpmまで上げてウエハカセットに一部残留したInを振り切って液相成長を終了した。

【0023】走査型電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による断面観察の結果、成長したエピタキシャルシリコン層の厚さは約15μmであり、結晶性も良好であることが確認された。

【0024】実施例2

本例では図3に示す構成の液相成長装置を用い、機械的

攪拌手段（攪拌機構）を併用して溶質を溶媒に溶解させSiのエピタキシャル層を成長させた。溶媒にIn、原料ガスにSi₂H₆を用いた。攪拌機構312を予備室（図示せず）に待機させた状態でIn溶媒304を収容した溶媒溜303をヒータ308により加熱し溶媒の温度を960℃一定に保った。次に予備室に待機させていた攪拌機構312をゲートバルブ310を開いて反応管307内に導入し、溶媒溜303の直上で保持した。ゲートバルブは、以後開いたままにした。原料ガスSi₂H₆をH₂ガスとともに（ガス流量比 Si₂H₆/H₂=1:1）原料ガス導入管306を通してIn溶媒304内に噴出させ、攪拌機構312を20rpmの回転速度で回転させながら下降させてIn溶媒304中に入れ、その羽根313がIn溶媒中に十分に浸漬したところで下降を止め、その位置を保持して攪拌しながら30分間ガスを流し続けた。ガスを流し終えた後、攪拌機構312を引き上げて予備室まで引き上げた後、今度は5"Siウエハ302を5枚載置したウエハカセット301を予備室から反応管307内に導入し、溶媒溜303の直上で10分間保持した。ヒータ308を制御して反応管307の溶媒を-1.5℃/minの速度で徐冷し始め、In溶媒304の温度が950℃になったところでウエハカセット301を10rpmの回転速度で回転させながら下降させてIn溶媒304中に入れ、完全にウエハカセット301がIn溶媒304中に浸漬したところで下降を止め、その位置を保持して回転させながら液相成長を45分間行なった。その後、ウエハカセット301をIn溶媒304中から引き上げ、溶媒溜303の直上で一旦停止して回転数を120rpmまで上げてウエハカセットに一部残留したInを振り切って液相成長を終了した。なお、図3中、305は反応生成ガス、309はガス吹き出し孔、311は排気口である。

【0025】走査型電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による断面観察の結果、成長したエピタキシャルシリコン層の厚さは約15μmであり、結晶性も良好であることが確認された。

【0026】実施例3

本例では図2に示す装置を用いてSiのエピタキシャル層を成長させた。

【0027】溶媒にSn、原料ガスにSiH₂Cl₂を用いた。図2に示す装置は、石英製の溶媒溜214と、この溶媒溜214の片側側面から出て、基板（ウエハ）202を載置したウエハカセット201が浸漬される成長槽203を通して再び溶媒溜214のもう一方の側面にもどる石英製のパイプ209a、209b、210とが電気炉207内に配置されている。パイプ209a、209bは熱交換器になっている。溶媒溜214と熱交換器209bはさらにヒータブロック208で囲まれ、独立に温度制御ができるようになっている。211は循環用のロータ、212はゲートバルブ、206は原料ガス導入管、213は排気口である。また、204は溶媒、20

5は反応生成ガスである。

【0028】水素雰囲気中で十分純化したSnを溶媒204として溶媒溜214、成長槽203および石英パイプ209a、209b、210内に満たし、電気炉207内温度を950℃一定にしておき、ヒータブロック208により溶媒溜214の温度がヒータブロック208外の電気炉207内の温度よりも10℃高くなるように設定して溶媒204をロータ211を用いて循環させた。

【0029】充分時間が経ったところで、予め5"p(100)Siウエハ(p型ドーパントが比較的多くドーパされており、主面が(100)の面方位を有するウエハ)202を5枚載置したウエハカセット201をゲートバルブ212を開いて予備室(図示せず)から成長槽203内に導入し、Sn溶媒204の直上で保持しながら、原料ガス SiH_2Cl_2 を H_2 ガスとともに(ガス流量比 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2=1:5$)原料ガス導入管206を通して溶媒溜214内のSn溶媒204中に噴出させ、ガスを流し続けた。30分間経過したところで、ウエハカセット201を10rpmの回転速度で回転させながら下降させて成長槽203内のSn溶媒204中に入れ、完全にウエハカセット201がSn溶媒204中に浸漬したところで下降を止め、その位置を保持して回転させながら液相成長を60分間行った。ウエハカセット201をSn溶媒204中から引き上げ、Sn溶媒204の直上で一旦停止して回転数を150rpmまで上げてウエハカセット201に一部残留したSnを振り切って液相成長を終了した。

【0030】走査型電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による断面観察の結果、成長したエピタキシャルシリコン層の厚さは約20 μm であり、結晶性も良好であることが確認された。

【0031】実施例4

本例では図4に示す装置を用いて多結晶Si基板上にSi層を成長した。溶媒にIn+Ga(Ga含有量:0.1atm%)、原料ガスに SiH_4 を用いた。キャスト法により形成した多結晶Siを幅40mm、長さ250mm、厚さ0.6mmに加工し、表面研磨した後に洗浄したものを基板とした。

【0032】図4に示す装置は、カーボン製の溶媒溜414と、この溶媒溜414の片側側面から出て、複数の基板401を載置したスライダ402に開口部403で接して、再び溶媒溜414のもう一方の側面にもどるカーボン製の平型のパイプ409a、409b、410とが電気炉407内に配置されている。パイプ409a、409bは熱交換器になっている。溶媒溜414と熱交換器409bはさらにヒータブロック408で囲まれ、独立に温度制御ができるようになっている。411は循環用のロータ、406は原料ガス導入管、413は排気口である。また、404は溶媒、405は反応生成ガスである。

【0033】水素雰囲気中で十分純化したIn+Gaを溶媒404として溶媒溜414および平型パイプ409a、

409b、410内に満たし、予めスライダ402の位置を調整してSi基板401が平型パイプの開口部403において溶媒404と接しないようにしておき、電気炉407内温度を950℃一定に保つと同時に、ヒータブロック408により溶媒溜414の温度がヒータブロック408外の電気炉407内の温度よりも10℃高くなるように設定して溶媒404をロータ411を用いて循環させた。このときの開口部403の長さは100mm、溶媒404の循環速度は40mm/分とした。なお、本例では、3枚のSi基板をスライダ上においた。

【0034】次に原料ガス SiH_4 を H_2 ガスとともに(ガス流量比 $\text{SiH}_4/\text{H}_2=1:1$)原料ガス導入管406を通してIn+Ga溶媒404内に噴出させ、ガスを流し続けた。30分間経ったところで、スライダ401を送り速度20mm/分で送りながら開口部403において多結晶Si基板402をIn+Ga溶媒404と接触させて液相成長を行った。複数の多結晶Si基板402が全て開口部403を通過し終わったところでスライダ401の送りを止め、液相成長を終了した。

【0035】走査型電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による断面観察の結果、成長したSi層の厚さは約20 μm であった。また成長したSi層の方位についてECP(Electron Channeling Pattern)法により調べたところ、下地の多結晶Si基板の各々のグレインの結晶方位を受け継いでいることが分かった。このように結晶Si層を基板を送りながら連続して成長させられることが示された。

【0036】なお、上述の実施例4ではスライダ上に載置された基板を用いた場合を示したが、例えば表面にSi層を付着したウェブ状基板を溶媒に接触させてRoll-to-rollで基板を一方方向に送りながらSi層を連続成長させることも可能である。

【0037】実施例5

本例ではn+/p型薄膜単結晶太陽電池を本発明の液相成長法を用いて作製した。まず図1に示す装置を用いて実施例1と同様にして500 μm 厚のp+Siウエハ($\rho=0.01\Omega\cdot\text{cm}$)上にエピタキシャルSi層を成長した。ウエハを変えた点及びIn溶媒104を除冷速度を $-2^\circ\text{C}/\text{min}$ とした点以外は実施例1と全く同じにした。

【0038】成長したSi層の膜厚を段差計等で評価したところ、約30 μm であった。次に成長したSi層の表面に POCl_3 を拡散源として900℃の温度でPの熱拡散を行ってn層を形成し、0.5 μm 程度の接合深さを得た。形成されたn層表面のデッド層をウェット酸化後、エッチングにより除去し、約0.2 μm の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。

【0039】最後にEB(Electron Beam)蒸着により集電電極(Ti/Pd/Ag(40nm/20nm/1 μm))/ITO透明導電膜(82nm)をn層上に、また裏面電極(Al(1 μm))を基板裏面にそれぞれ形成して太陽電池とした。

【0040】このようにして得られた薄膜単結晶Si太陽

電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性について測定したところ、セル面積6cm²で開放電圧0.6V、短絡光電流33mA/cm²、曲線因子0.77となり、エネルギー変換効率15.2%を得た。

【0041】

【発明の効果】本発明によればシリコン結晶液相成長法において原料供給のために中断することなく連続して結晶成長をすることが可能となった。本発明は厚みを必要とするデバイス、特に太陽電池の量産方法として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる液相成長装置の一例を示す模式的な断面図。

【図2】本発明にかかる液相成長装置の一例であるシリコンの溶かし込みと液相成長とを同時に行なうことができる装置の一例を示す模式的な断面図。

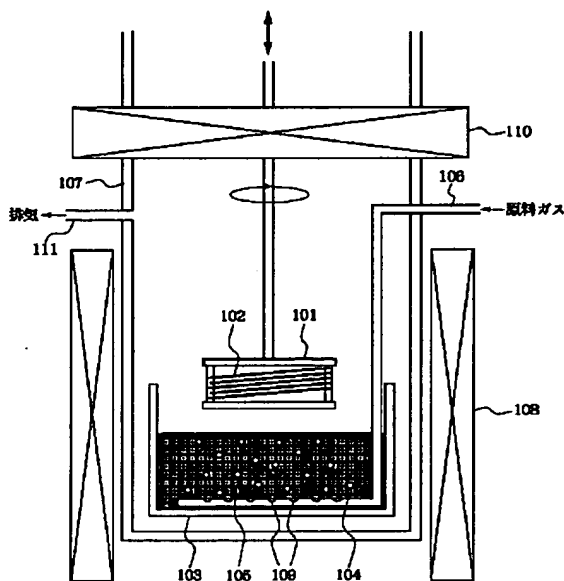
【図3】本発明にかかる液相成長装置の一例である機械的攪拌手段を有する装置の一例を示す模式的な断面図。

【図4】本発明にかかる液相成長装置の一例である基板と溶媒とが開口部で接する装置の一例を示す模式的な断面図。

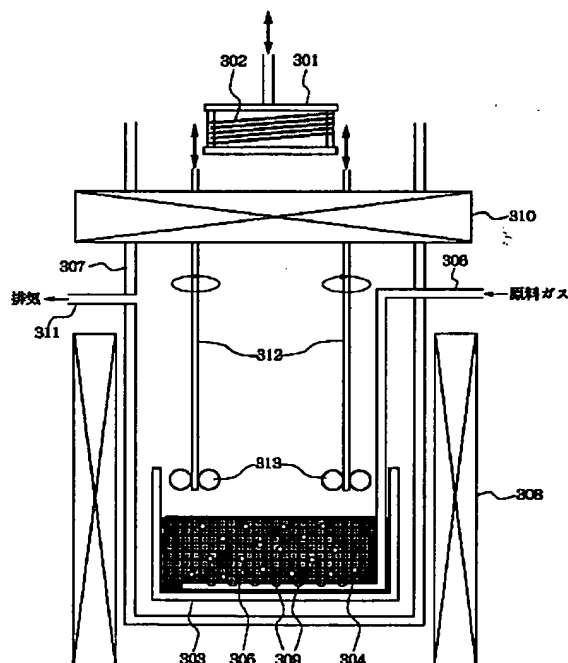
【符号の説明】

- 102、202、302、401 基板(ウエハ)
- 101、201、301 ウエハカセット
- 103、214、303、414 溶媒溜(るつぼ)
- 203 成長槽
- 104、204、304、404 溶媒(メルト)
- 105、205、305、405 反応生成ガス
- 106、206、306、406 原料ガス導入管
- 107、307 反応管
- 108、207、308、407 電気炉(ヒータ)
- 208、408 ヒータブロック
- 109、309 ガス吹き出し孔
- 110、212、310 ゲートバルブ
- 111、213、311、413 排気口
- 209a、209b、409a、409b 熱交換器(パイプ)
- 210、410 パイプ
- 211、411 ロータ
- 312 攪拌機構
- 313 羽根
- 402 スライダ
- 403 開口部

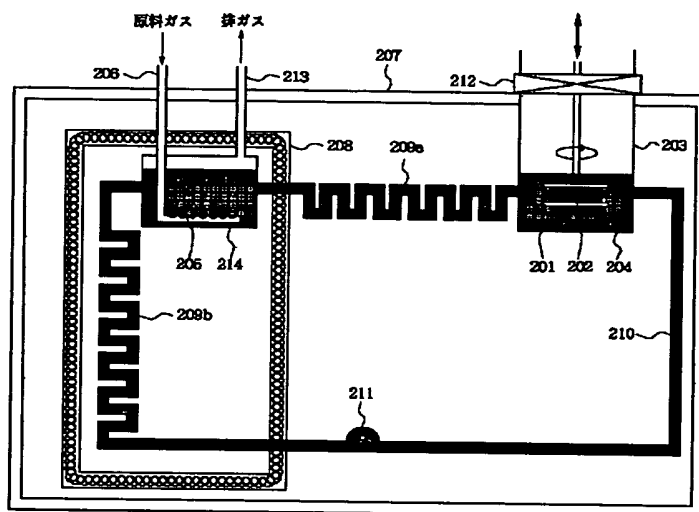
【図1】



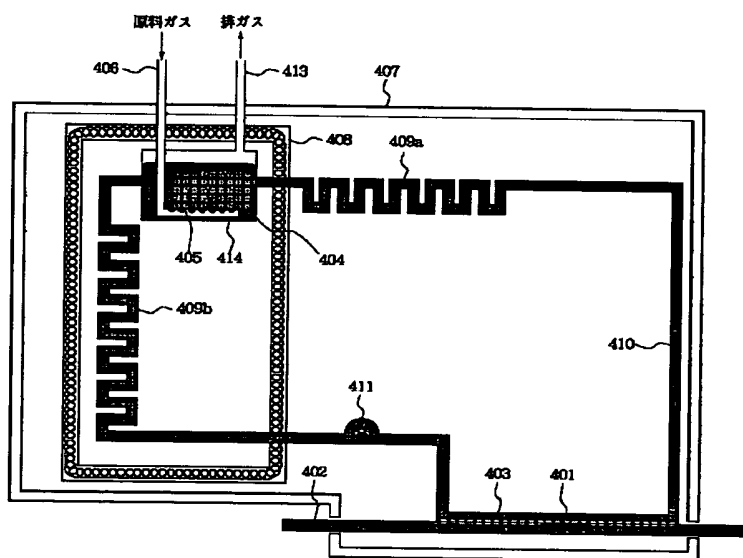
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浮世 典孝
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内